

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000012080 A**(43) Date of publication of application: **14 . 01 . 00**

(51) Int. Cl.

H01M 10/40
C07D317/34
C07D317/40

(21) Application number: **10172841**(22) Date of filing: **19 . 06 . 98**(71) Applicant: **MITSUI CHEMICALS INC**

(72) Inventor:
OMI TAKEHIKO
TAN HIROAKI
MITA SATOKO
ISHIDA TATSUKAZU
ISHITOKU TAKESHI

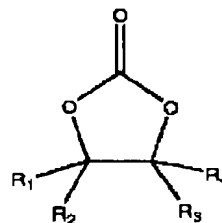
(54) **NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR
 SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS
 ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery nonaqueous electrode which is fire-resistant and superior in charging and discharging characteristic, and a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of safely generating a high voltage and excellent in charging and discharging characteristic obtained by use of such a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte is formed of a nonaqueous solvent containing a cyclic carbonic ester, represented by the formula and a phosphoric ester compound, and an electrolyte. In the formula, R1-R4, which may be the same or different with respect to each other, represent hydrogen atom, a 1-7C alkyl group, a 2-7C hydrogen carbonate group containing non-conjugate unsaturated bonds, -CH₂OR₅ or -CH₂OCOR₆ (R₅, R₆ represent a 1-7C alkyl group or a 2-7C hydrogen carbonate containing non-conjugate unsaturated bonds), and at least of R1-R4 is the group containing non-conjugate unsaturated bonds.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-12080
(P2000-12080A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

C 0 7 D 317/34

C 0 7 D 317/34

317/40

317/40

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-172841

(22) 出願日

平成10年6月19日 (1998. 6. 19)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 尾見 毅彦

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(72) 発明者 丹 弘明

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(72) 発明者 三田 聡子

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

最終頁に続く

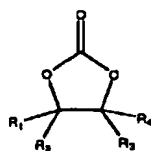
(54) 【発明の名称】 二次電池用非水電解液及び非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 難燃性であり充放電特性に優れた二次電池用非水電解液、及びこのような非水電解液を用いた、安全で高電圧を発生でき充放電特性に優れた非水電解液二次電池を得る。

【構成】 下記一般式 [I] で表される環状炭酸エステルとリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒と、電解質からなることを特徴とする二次電池用非水電解液。

【化1】

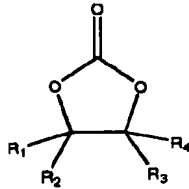


[I]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式【I】で表される環状炭酸エステルとリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒と、電解質からなることを特徴とする二次電池用非水電解液。

【化1】



【I】

(式【I】中、 $R_1 \sim R_4$ は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素原子数が1～7のアルキル基、非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基、 $-\text{CH}_2\text{OR}_5$ 、または $-\text{CH}_2\text{OCOR}_6$ であり[R_5 、 R_6 は炭素原子数が1～7のアルキル基、または非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基を示す]、かつ $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも一つが非共役系不飽和結合を含む基である。)

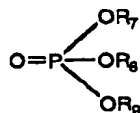
【請求項2】 上記一般式【I】で表される環状炭酸エステルが、 $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも1つに非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基を有することを特徴とする、請求項1記載の二次電池用非水電解液。

【請求項3】 上記一般式【I】で表される環状炭酸エステルが、 $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも1つに $-\text{CH}_2\text{OR}_5$ 、または $-\text{CH}_2\text{OCOR}_6$ (R_5 、 R_6 は非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基を示す。)を有するものであることを特徴とする、請求項1記載の二次電池用非水電解液。

【請求項4】 前記非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基が、アルケニル基であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

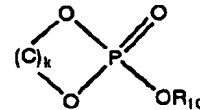
【請求項5】 前記リン酸エステル化合物が下記一般式【II】～【IV】で表されるリン酸エステルであることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

【化2】



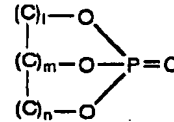
【II】

【化3】



【III】

【化4】



【IV】

(式中、 $R_7 \sim R_{10}$ は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示す。 $-(\text{C})-$ は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、 k 、 l 、 m 、 n は炭素数を示し、 k は2～8の整数であり、 l 、 m 、 n は互いに同一であっても異なってもよく0～12の整数であり、 l 、 m 、 n の少なくとも1つは1以上の整数である。)

【請求項6】 前記リン酸エステル化合物が、リン酸トリメチルであることを特徴とする請求項5記載の二次電池用非水電解液。

【請求項7】 前記非水溶媒が、前記【I】以外の環状炭酸エステル及び鎖状炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の炭酸エステルを更に含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

【請求項8】 電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

【請求項9】 二次電池用非水電解液がリチウムイオン二次電池用電解液であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

【請求項10】 負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、電解液として請求項1～9のいずれかに記載の二次電池用非水電解液とを有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池用非水電解液および非水電解液二次電池に関し、更に詳しくは難燃性が高く安全で、高電圧を発生でき、かつ電池充放電特性の優れた二次電池用非水電解液に関するとともに、この電解液を含む非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 非水電解液は、リチウム電池などエネルギー貯蔵デバイスの電解液として使用され、これ

らのデバイスは高電圧・高エネルギー密度を有し、信頼性に優れているため、広く民生用電子機器の電源などに用いられている。非水電解液は、非水溶媒と電解質からなり、非水溶媒としては、一般に高誘電率の有機溶媒であるプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、あるいは低粘度の有機溶媒であるジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなどが用いられている。また電解質としては Et_4NBF_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 などが用いられている。

【0003】ところで、エネルギー密度の高い電池が望まれていることから、高電圧電池について研究が進められている。例えば、電池の正極に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムと遷移金属の複合酸化物を使用し、負極に炭素材料を使用した、ロッキングチェア型と呼ばれる二次電池が研究されている。この場合、電池電圧は4V以上を発生することができ、しかも金属リチウムの析出がないため、過充電、外部ショート、釘刺し、押しつぶし等の実験によっても安全性が確保されることが確認され、民生用として出回るようになっている。しかしながら、今後の大幅な高エネルギー密度化、また、大型化がなされた場合には、さらに安全性を向上させることが望まれ、可燃性の非水電解液は自己消火性を有することが求められている。このため、自己消火性のある化合物として知られているリン酸エステル類を電解液に添加することが提案されている(たとえば特開平4-184870号公報参照)。

【0004】しかしながら、リン酸トリエチルなどの一般的なリン酸エステル類を添加した電解液は、難燃性であって安全性は向上されるが、リン酸エステルの種類や添加量によっては、電池充放電効率、電池のエネルギー密度、電池寿命の点で必ずしも満足できないものもあった。このような問題を解決するため、たとえば、リン酸エステルの添加量を限定すること(たとえば特開平7-114940号公報参照)などが提案されているが、難燃性、安全性、電池充放電効率、電池のエネルギー密度、電池寿命などの点で必ずしも満足するものではなかった。

【0005】

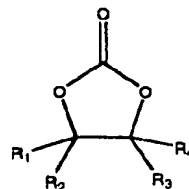
【発明の目的】本発明は、上記の問題点に鑑みなされたもので難燃性が高く安全で、高電圧を発生でき、かつ電池充放電性能の優れた二次電池用非水電解液を提供することを目的とするとともに、この非水電解液を含む二次電池を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係る二次電池用非水電解液は、下記一般式【I】で表される環状炭酸エステルとリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒と、電解質からなることを特徴としている。

【0007】

【化5】



10 【I】

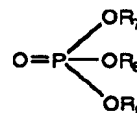
式【I】中、 $R_1 \sim R_4$ は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素原子数が1~7のアルキル基、非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2~7の炭化水素基、 $-\text{CH}_2\text{OR}_5$ 、または $-\text{CH}_2\text{OCOR}_6$ であり[R_5 、 R_6 は炭素原子数が1~7のアルキル基、または非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2~7の炭化水素基を示す]、かつ $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも一つは非共役系不飽和結合を含む基である。

【0008】上記一般式【I】で表される環状炭酸エステルは、 $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも1つに非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2~7の炭化水素基を有するものが好ましく、なかでもアルケニル基であることが好ましい。また、上記一般式【I】で表される環状エステルは、 $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも1つに $-\text{CH}_2\text{OR}_5$ 、または $-\text{CH}_2\text{OCOR}_6$ であり(R_5 、 R_6 は炭素原子数が1~7のアルキル基、または非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2~7の炭化水素基を示す)を有するものが好ましい。

【0009】前記リン酸エステル化合物は、下記一般式【II】~【IV】で表されるリン酸エステルであることが好ましく、

【0010】

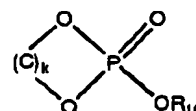
【化6】



【II】

40 【0011】

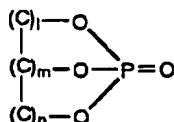
【化7】



【III】

【0012】

【化8】



[IV]

(式中、 $R_7 \sim R_{10}$ は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示す。 $-(C)-$ は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、 k 、 l 、 m 、 n は炭素数を示し、 k は2～8の整数であり、 l 、 m 、 n は互いに同一であっても異なってもよく0～12の整数であり、 l 、 m 、 n の少なくとも1つは1以上の整数である。)特に、リン酸トリメチルであることが好ましい。前記非水溶媒は、さらに環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの少なくとも1種を含むことが好ましい。電解質は、リチウム塩であることが好ましい。

【0013】本発明に係る非水電解液二次電池は、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、電解液として前記二次電池用非水電解液とを、含むことを特徴としている。

【0014】

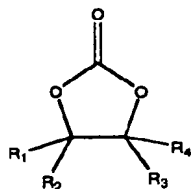
【発明の具体的説明】以下、本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた非水電解液二次電池について具体的に説明する。本発明に係る二次電池用非水電解液は、特定の環状炭酸エステルとリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒と、電解質とからなる。

【0015】環状炭酸エステル

本発明で用いられる環状炭酸エステルとしては下記一般式[I]で表されるものが使用される。

【0016】

【化9】



[I]

式[I]中、 $R_1 \sim R_4$ は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素原子数が1～7のアルキル基、非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基、 $-CH_2OR_5$ 、または $-CH_2OCOR_6$ であり(R_5 、 R_6 は炭素原子数が1～7のアルキル基、または非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基を示す)、かつ $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも一つ

が非共役系不飽和結合を含む基である。

【0017】本発明では、このような上記一般式[I]で表される環状エステルとして、 $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも1つが、非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基を有するものであるか、あるいは $-CH_2OR_5$ 、または $-CH_2OCOR_6$ (R_5 、 R_6 は非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基を示す)を有するものが好ましい。このような非共役系不飽和結合を含む炭素原子数が2～7の炭化水素基としては、アルケニル基であることが好ましい。

【0018】このような式[I]で表される環状炭酸エステルとしては、4-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネートなどのビニルエチレンカーボネート誘導体；4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4, 5, 5-トリメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ビニルエチレンカーボネート誘導体；4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アリルオキシメチルエチレンカーボネート；4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4, 5-ジアクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどが挙げられる。

【0019】このうち4-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネートなどのビニルエチレンカーボネート誘導体を含むものが好ましい。

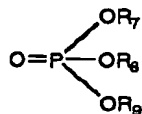
【0020】この様な環状炭酸エステルには、リン酸エステル化合物を添加する際に生じる電池の充放電効率および負荷特性の低下を改善する効果がある。

リン酸エステル化合物

本発明で用いられるリン酸エステル化合物として、下記一般式[II]～[IV]で表されるリン酸エステルが好ましく使用される。

【0021】

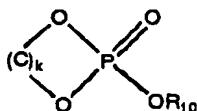
【化10】



[II]

【0022】

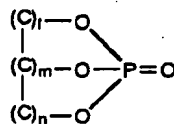
【化11】



[III]

【0023】

【化12】



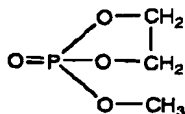
[IV]

(式中、 $\text{R}_7 \sim \text{R}_{10}$ は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示す。-(C)-は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、 k, l, m, n は炭素数を示し、 k は2～8の整数であり、 l, m, n は互いに同一であっても異なってもよく0～12の整数であり、 l, m, n の少なくとも1つは1以上の整数である。)

式 [II] で表されるリン酸エステルとして、具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジエチルホスフェートなどが挙げられる。式 [III] で表されるリン酸エステルとして、具体的には、メチルエチレンホスフェート、

【0024】

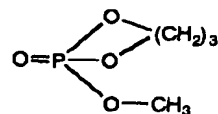
【化13】



メチルトリメチレンホスフェート

【0025】

【化14】

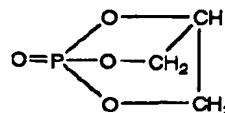


などが挙げられる。式 [IV] で表されるリン酸エステルとして、具体的には、

【0026】

【化15】

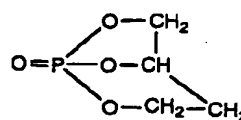
10



【0027】

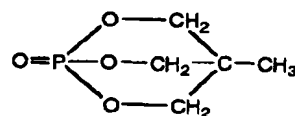
【化16】

20



【0028】

【化17】



トリメチロールエタンホスフェートなどが挙げられる。

30 【0029】これらのうち、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルが難燃性付与の点で効果が大きいため好ましく、とくにリン酸トリメチルが好ましい。

【0030】非水溶媒

本発明に係る二次電池用非水電解液では、上記のような一般式 [I] で表される環状炭酸エステルとリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒が使用される。環状炭酸エステルとリン酸エステル化合物との二成分系では、前記リン酸エステル化合物は、非水溶媒中に、60～99.999重量%、好ましくは80～99.99重量%、さらに好ましくは90～99.9重量%の量で含まれていることが望ましい。このような量で非水溶媒中にリン酸エステル化合物が含まれていると、二次電池用非水電解液に十分な難燃性を付与することができる。

40

【0031】また、一般式 [I] で表される環状炭酸エステルは、非水溶媒に対して、0.001～40重量%、好ましくは0.01～20重量%、さらに好ましくは0.1～10重量%の量で添加されていることが望ましい。このような量で非水溶媒中に一般式 [I] で表される環状炭酸エステルが添加されていると、リン酸エステル化合物を添加する際に生じる電池の充放電効率およ

50

び負荷特性の低下を十分に改善することができる。

【0032】本発明で用いられる非水溶媒では、一般式[I]で表される環状炭酸エステルとリン酸エステル化合物以外に、他の環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルなどの炭酸エステルが含まれていることが望ましい。このような炭酸エステルを含むことにより、さらに電池の充放電効率および負荷特性を改善することができる。他の環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられる。これらは、1種または2種以上混合して使用してもよい。これらの環状炭酸エステルのうち、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒が好ましく使用される。これらの環状炭酸エステルが含まれていると、低温における電解質の溶解度を高めることが可能であり、電解質の輸送が容易となり、さらに電解液の電気伝導度を向上させることができる。

【0033】鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。これらは、1種または2種以上混合して使用してもよい。これらの鎖状炭酸エステルのうち、ジメチルカーボネートが電解液の自己消火性を高めることができるので好ましい。

【0034】これらの鎖状炭酸エステルが非水溶媒中に含まれていると、二次電池用非水電解液の粘度を低くすることが可能であり、電解質の溶解度をさらに高めて、常温または低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができる。以上のような鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルとは、混合して使用することもできる。

【0035】一般式[I]で表される環状炭酸エステルとリン酸エステル化合物に、上記のような他の環状エステルや鎖状炭酸エステルを混合して使用する三成分系の場合には、一般式[I]で表される環状炭酸エステルは、非水溶媒全量に対し通常0.001~40重量%、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の割合で使用される。

【0036】また同様の場合、リン酸エステル化合物は、非水溶媒全量に対し通常0.1~99.999重量%、好ましくは1~99.99重量%、更に好ましくは3~60重量%の割合で使用され、他の環状エステルや鎖状炭酸エステルは、非水溶媒全量に対し通常99.899重量%以下、好ましくは98.9重量%以下、更に好ましくは35~96.9重量%の割合で使用される。

【0037】このような量で非水溶媒中に他の環状炭酸エステルが含まれていると、二次電池用非水電解液の電気伝導度を高めることが可能であり、また鎖状炭酸エステルが含まれていると、自己消火性に優れた二次電池用非水電解液を得ることができる。

【0038】さらにまた本発明で用いる非水溶媒には、上記リン酸エステル、一般式[I]で表される環状炭酸エステル、他の環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルの他に、通常電池用非水溶媒として用いられる蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状エステル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート類、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル類、スルホランなどの環状スルホン類、N-メチルオキサソリジノンなどの環状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N,N-ジメチルイミダゾリドンなどの環状ウレア等の非水溶媒を、非水溶媒の全量に対し40重量%程度迄使用することができる。

【0039】電解質

本発明で使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、特に限定されることなく使用することができる。具体的には、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiOSO₂R¹¹、LiN(SO₂R¹²)(SO₂R¹³)、LiC(SO₂R¹⁴)(SO₂R¹⁵)(SO₂R¹⁶)、LiN(SO₂OR¹⁷)(SO₂OR¹⁸)[式中、R¹¹~R¹⁸は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~6のパーフルオロアルキル基である]、LiSiF₆、LiC₄F₉SO₃、LiC₃F₇SO₃などのリチウム塩が好ましく使用される。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上のリチウム塩を混合して使用してもよい。

【0040】これらリチウム塩のうち、LiPF₆、LiBF₄がリン酸エステルとの相乗作用で難燃性が高くなるため好ましい。このような電解質は、通常、0.1~3モル/リットル、好ましくは0.5~2モル/リットルの濃度で二次電池用非水電解液中に含まれていることが望ましい。

非水電解液二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、前記の二次電池用非水電解液とから構成されている。

【0041】このような非水電解液二次電池は、たとえば円筒型非水電解液二次電池に適用できる。円筒型非水電解液二次電池は、図1に示すように負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、二次電池用非水電解液を注入されたセパレータ3を介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。電池缶5には電池蓋7が封ロガスカート6を介

してかしめることにより取り付けられ、それぞれ負極リード1 1および正極リード1 2を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。なおセパレータは多孔性の膜である。

【0042】この電池では、正極リード12は、電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電気的接続がはかられていてもよい。このような電池では、電池内部の圧力が上昇すると、電流遮断用薄板8が押し上げられ変形し、正極リード1 2が上記薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断されるようになっている。

【0043】このような負極1を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料のいずれを用いることができるが、これらのうちで、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を用いることが好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ等あらゆる炭素材料が用いられる。

【0044】本発明では、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔(d_{002})が0.37nm以下であり、密度が1.70g/cm³以上である黒鉛に近い性質を有する炭素材料が望ましく、このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。また正極2を構成する正極活物質としては、MoS₂、TiS₂、MnO₂、V₂O₅、などの遷移金属酸化物および遷移金属硫化物、またはLiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂等のリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物を用いられ、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0045】また、負極がリチウム金属またはリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。さらにまた、正極として、リチウムと遷移金属の複合酸化物と炭素材料との混合物を用いることもできる。また、本発明に係る非水電解液二次電池は、図2に示すようなコイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。

【0046】図2のコイン型非水電解液二次電池では、円盤状負極1 3、円盤状正極1 4、セパレータ15およびステンレスの板1 7が、負極13、セパレータ1 5、正極1 4、ステンレスの板1 7の順序で積層された状態で電池缶1 6に収納され、電池缶(蓋)19がガスケット1 8を介してかしめることにより取り付けられている。負極1 3、セパレータ1 5、正極1 4としては、前記と同様のものが使用される。また電池缶1 6、電池缶(蓋)1 9は、電解液で腐食しにくいステンレスなどの材質のものが使用される。

【0047】なお、本発明に係る非水電解液二次電池は、電解液として以上説明した二次電池用非水電解液を含むものであり、電池の形状などは図1 および図2に示

したものに限定されず、角型などであってもよい。

【0048】

【発明の効果】本発明に係る二次電池用非水電解液は、難燃性であり充放電性能に優れ、このような二次電池用非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、安全で、高電圧を発生でき、充放電特性に優れる。

【0049】

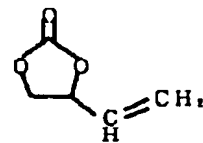
【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0050】実施例1

<二次電池用非水電解液の調製>LiPF₆15.2g(100mmol)を、リン酸トリメチル(TMPA)に溶解したのち、二次電池用非水電解液中のビニルエチレンカーボネート(VEC)

【0051】

【化18】



濃度が5重量%になるように添加し、二次電池用非水電解液を調製した(電解質濃度1.0mol/リットル)。

<負極の作製>まず、負極13を以下のようにして作製した。

【0052】(株)ペトカ製のメソフェーズピッチマイクログラファイト(商品名:メンブロンミルド、 $d_{002}=0.336\text{nm}$ 、密度 2.21g/cm^3)の炭素粉末95重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)5重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、負極合剤スラリー(ペースト状)を調製した。この負極合剤スラリーを厚さ20 μm の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させたのち、帯状の炭素負極を得た。このような負極合剤の厚さは25 μm であった。さらに、この帯状電極を直径15mmの円盤状に打ち抜いた後、圧縮成形し負極電極13とした。

<正極の作製>正極14は以下のようにして作製した。

【0053】本庄ケミカル(株)製のLiCoO₂(製品名:HL C-21、平均粒径8 μm)微粒子91重量部と、導電材のグラファイト6重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させることにより、正極合剤スラリーを得た。このスラリーを厚さ20 μm の帯状アルミニウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形して、帯状正極を得た。このような正極合剤の厚さは40 μm であった。さらにこの帯状電極を直径15mmの円盤状に打ち抜くことにより正極電極14とした。

<電池の作製>このようにして得られた円盤状負極13、

円盤状正極14、およびセパレータ15（厚さ25 μ m、直径19mmの微多孔性ポリプロピレンフィルム）を図2に示すようにステンレス製の2032サイズの電池缶16に、負極13、セパレータ15、正極14の順序で積層したのち、セパレータ15に前記二次電池用非水電解液を注入した。その後、ステンレス製の板17（厚さ2.4mm、直径15.4mm）を収納した後、ポリプロピレン製のガスケット18を介して、電池缶（蓋）19をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型非水電解液二次電池を作製した。

＜放電容量の測定＞このようにして作製した非水電解液二次電池の放電容量を測定した。なお、本実施例では、負極にLi⁺がドーブされる電流方向を充電、脱ドーブされる電流方向を放電とした。充電は、4.2V、1mA定電流定電圧充電方法で行い、充電電流が50 μ A以下になった時点で終了とした。放電は、1mAの定電流で行い、電圧が2.7Vに達した時点で終了とした。この充放電サイクルの充電容量と放電容量とから、次式により充放電効率を計算した。結果を表1に示す。

【0054】

【数1】

$$\text{充放電効率 (\%)} = \frac{\text{放電容量 (mAh/g)}}{\text{充電容量 (mAh/g)}} \times 100$$

【0055】＜二次電池用非水電解液の自己消火性評価＞前記二次電池用非水電解液の入ったビーカー中に、15mm、長さ30cmの短冊状に切断した厚さ0.04mmのセパレーター用マニラ紙を1分以上浸した。マニラ紙から滴り落ちる過剰の二次電池用非水電解液をビーカー壁で拭き、マニラ紙を2.5cm間隔で支持針を有するサンプル台の支持針に刺して水平に固定した。マニラ紙を固定したサンプル台を25cm \times 25cm \times 50cmの金属製の箱に入れ、一端をライターで着火し、セパレーター紙の燃えた長さを測定し、燃焼長が1cm未満の場合を自己消火性があると評価した。結果を表1に示す。

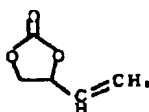
【0056】実施例2

実施例1と同様に、LiPF₆15.2g(100mmol)をエチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)とリン酸トリメチル(TMPA)との混合溶媒（混合重量比EC:DMC:TMPA=37.6:56.7:5.

2)に溶解したのち、二次電池用非水電解液中のビニルエチレンカーボネート(VEC)

【0057】

【化19】



濃度が0.5重量%になるように添加し、二次電池用非水

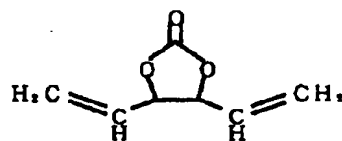
電解液を調製した（電解質濃度1.0mol/リットル）以外は実施例1と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性を評価した。結果を表1に示す。

【0058】実施例3

実施例2において、ビニルエチレンカーボネートの代わりに4,5-ジビニルエチレンカーボネート

【0059】

【化20】



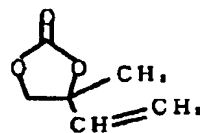
を使用した以外は実施例2と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性を評価した。結果を表1に示す。

【0060】実施例4

実施例2において、ビニルエチレンカーボネートの代わりに4-メチル、4-ビニルエチレンカーボネート

【0061】

【化21】



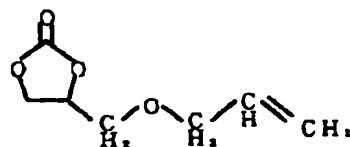
を使用した以外は、実施例2と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性を評価した。結果を表1に示す。

【0062】実施例5

実施例2において、ビニルエチレンカーボネートの代わりにアリルオキシメチルエチレンカーボネート

【0063】

【化22】



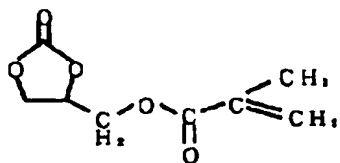
を使用した以外は実施例2と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性評価した。結果を表1に示す。

【0064】実施例6

実施例2において、ビニルエチレンカーボネートの代わりにメタクリルオキシメチルエチレンカーボネート

【0065】

【化23】



*を使用した以外は実施例2と同様にして、電池の充放電効率と電解液の自己消火性を評価した。結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

*

	非水溶媒組成(重量%)					初回充放電効率(%)	自己消火性
	EC	DMC	TMPA	炭状カーボネート	添加量(重量%)		
実施例1	0	0	95.0	ビニルEC	5.0	87.3	あり
実施例2	37.6	56.7	5.2	ビニルEC	0.5	95.6	あり
実施例3	37.6	56.7	5.2	シビニルEC	0.5	95.6	あり
実施例4	37.6	56.7	5.2	4-メチル,4-ビニルEC	0.5	89.8	あり
実施例5	37.6	56.7	5.2	アリルオキシメチルEC	0.5	89.4	あり
実施例6	37.6	56.7	5.2	メタクリルオキシメチルEC	0.5	90.5	あり

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す円筒型電池の概略断面図である。

【図2】 本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示すコイン電池の概略断面図である。

【符号の説明】

1,13……負極

2,14……正極

3,15……セパレータ

4,11……絶縁板

5,16……電池缶

6……封口ガスケット

7……電池蓋

8……電流遮断用薄板

9……負極集電体

10……正極集電体

11……負極リード

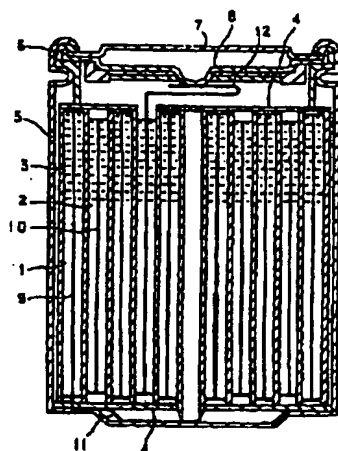
12……正極リード

17……ステンレス製の板

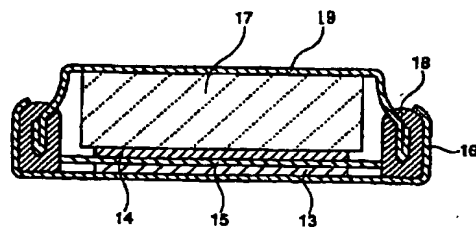
18……ガスケット

30 19……電池缶(蓋)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 石田 達麗
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
井化学株式会社内
(72)発明者 石徳 武
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK02 AK03 AK05
AK06 AK18 AL06 AL07 AL08
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ03 BJ14 HJ00
HJ02